

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—134209

⑬ Int. Cl.³
D 01 F 2/28

識別記号

庁内整理番号
6768—4L

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月20日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ セルロースエステルからなる膜及びその製造法

⑯ 特 願 昭56—24404

⑰ 出 願 昭56(1981)2月23日

優先権主張 ⑱ 1980年2月23日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P3006880.5

㉑ 発 明 者 ヴエルナー・バンデル
ドイツ連邦共和国ヴツパーター
ル2 ヴエツテイナー・シュトラ

ーセ6デー

㉒ 発 明 者 グスタフ・デュンヴェーク
ドイツ連邦共和国ヴツパーター
ル2 ウンテレ・リヒテン・プラ
ツツアーシュトラーセ80

㉓ 出 願 人 アグゾ・エヌ・ヴェー
オランダ国アルンヘム・イツセ
ルラーン82

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1 発明の名称

セルロースエステルからなる膜及びその製造法

2 特許請求の範囲

1. セルロースエステルからなる中空糸、管状シート又は平面状シートの形の、殊に血漿搬出するための膜において、該膜が、セルロースエステル8～25重量%、溶剤5.5～92重量%及び場合によつては20重量%までの他の添加剤からなる紡糸原液を沈殿浴中に浸漬した紡糸ノズルを通して押出し、原液噴出流に原液噴出流境界面で少なくとも30cmの沈殿浴区間で沈殿浴の凝固作用を受けさせ、沈殿浴から導出し、水で洗浄して溶剤を除去し、可塑性溶液で含浸し、最後に乾燥することによりなる方法により製造されていることを特徴とする、セルロースエステルからなる膜。

2. 中空糸又は管状シートを製造するために流

(1)

出する紡糸原液の内部に沈殿浴を導入する、

3. 沈殿浴として使用する、特許請求の範囲第1項記載の膜。
4. 内外部にそれぞれ1つの同じ組成の沈殿浴を導入する、特許請求の範囲第2項記載の膜。
5. 溶剤として混合物を使用する、特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の膜。
6. 混合物がアセトン50～90重量%、1価アルコール5～25重量%及び軟化剤5～25重量%からなる、特許請求の範囲第4項記載の膜。
7. 1価アルコールが1～3個の炭素原子を有する、特許請求の範囲第5項記載の膜。
8. 可塑性剤として多価アルコールを使用する、特許請求の範囲第5項記載の膜。
9. 多価アルコールとしてグリセリンを使用する、特許請求の範囲第7項記載の膜。
10. 沈殿浴として水溶液を使用する、特許請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の膜。

(2)

1 項～第 8 項のいずれか 1 項に記載の膜。

11. セルロースエステルが酢酸セルロースである、特許請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれか 1 項に記載の膜。
12. 酢酸セルロースの置換度が 2.0～2.7 である、特許請求の範囲第 11 項記載の膜。
13. 置換度が 2.3～2.5 である、特許請求の範囲第 12 項記載の膜。
14. 紡糸原液の粘度が 5～200 Pas である、特許請求の範囲第 1 項～第 13 項のいずれか 1 項に記載の膜。
15. 紡糸原液の粘度が 10～100 Pas である、特許請求の範囲第 14 項記載の膜。
16. セルロースエステルからなる中空糸、管状シート又は平面状シートの形の、殊に血漿搬出するための膜を製造する方法において、セルロースエステル 8～25 重量％、溶剤 55～92 重量％及び場合によつては 20 重量％までの他の添加剤からなる紡糸原液を沈殿浴中に浸漬した紡糸ノズルを通して押出し、原

(3)

22. 可塑剤として多価アルコールを使用する、特許請求の範囲第 20 項記載の方法。
23. 多価アルコールとしてグリセリンを使用する、特許請求の範囲第 22 項記載の方法。
24. 沈殿浴として水溶液を使用する、特許請求の範囲第 16 項～第 23 項のいずれか 1 項に記載の方法。
25. 沈殿浴として水を使用する、特許請求の範囲第 16 項、第 23 項のいずれか 1 項に記載の方法。
26. セルロースエステルが酢酸セルロースである、特許請求の範囲第 16 項～第 25 項のいずれか 1 項に記載の方法。
27. 酢酸セルロースの置換度が 2.0～2.7 である、特許請求の範囲第 26 項記載の方法。
28. 置換度が 2.3～2.5 である、特許請求の範囲第 27 項記載の方法。
29. 紡糸原液の粘度が 5～200 Pas である、特許請求の範囲第 16 項～第 28 項のいずれか 1 項に記載の方法。

(5)

液噴出流に原液噴射流境界面で少なくとも 30 cm の沈殿浴区間で沈殿浴の凝固作用を受けさせ、沈殿浴から導出し、水で洗浄して溶剤を除去し、可塑剤溶液で含浸し、最後に乾燥することを特徴する、セルロースエステルからなる膜の製造法。

17. 中空糸又は管状シートを製造するために引出する紡糸原液の内部に沈殿浴を導入する、特許請求の範囲第 16 項記載の方法。
18. 内外部ともに同じ組成を有している、特許請求の範囲第 17 項記載の方法。
19. 溶剤として混合物を使用する、特許請求の範囲第 16 項～第 18 項のいずれか 1 項に記載の方法。
20. 混合物がアセトン 50～90 重量％、1 価アルコール 5～25 重量％及び可塑剤 5～25 重量％からなる、特許請求の範囲第 19 項記載の方法。
21. 1 価アルコールが 1～3 個の炭素原子を有する、特許請求の範囲第 20 項記載の方法。

(4)

30. 紡糸原液の粘度が 10～100 Pas である、特許請求の範囲第 29 項記載の方法。
31. 紡糸原液に粘度を左右する添加剤を添加することによつて粘度を調節する、特許請求の範囲第 29 項記載の方法。
32. 原液噴出流を少なくとも 30 cm の沈殿浴区間の通過後に紡糸ノズルの後方に配置された転向装置をめぐり、沈殿浴表面と角度 15～60°で沈殿浴から導出する、特許請求の範囲第 16 項～第 31 項のいずれか 1 項に記載の方法。
33. 紡糸ノズルが沈殿浴表面と鋭角を形成する、特許請求の範囲第 32 項記載の方法。
34. セルロースエステルからなる中空糸、管状シート又は平面状シートの形の、殊に血漿搬出するための膜において、膜が顕著な、ハネカム状に相接して並んだ、実質的に立方体形の独立気泡から構成されており、全ての気泡壁を細孔通路としての多数の孔が貫通していることを特徴とする、セルロースエステルか

(6)

らなる膜。

3 発明の詳細な説明

本発明は、セルロースエステルからなる中空糸、管状シート又は平面状シートの形の、殊に血漿搬出法のための膜に関する。

血漿搬出膜は、血漿分離、すなわち血漿を細胞成分から分離するため並びに分子量により血漿成分をさらに分離するために使用される。

血漿搬出法は、既に長い間膜フィルターを用いて実施されてきたが、のちにはこの目的のために遠心分離が使用された。しかし、最近では再び過法に戻っている。その理由の1つは、膜フィルターの製造法を強度に機械化することができたので、膜フィルターが充分な量でかつ廉価に利用できることにある。

米国特許第1421341号明細書には、セルロースエステル、例えば酢酸セルロースからなり、細菌類の分離に好適な細孔を有するフィルター及びその製造法が記載されている。この記載のフィルターは、細孔を破壊することなし

(7)

西ドイツ国特許公告公報第1017596号には、通気室中で作業温度20℃～40℃で相対湿度50～70%で予備ゲル化することによる転相法により酢酸セルロース膜を製造する方法が記載されている。

米国特許第2783894号明細書には、ナイロンからなる微孔性膜フィルターの類似製造法が記載されている。

西ドイツ国特許公告公報第1156051号には、前記の米国特許第1421341号明細書又は同第2783894号明細書により製造された膜を、特殊な方法で穿孔を備える中空体上に設ける方法が記載されている。この微孔性被膜は、約10μmよりも小さい有効直径及び全体でフィルター材料の全容積の80%よりも多い容積を占める細孔を有している。

西ドイツ国特許第2257697号明細書には、アセチル化度20～65.5%を有する酢酸セルロースを有機溶剤に溶剤に対して5～40%の重量比で溶解し、沸点が前記有機溶剤の沸

(9)

に乾燥することができる。

前記フィルターは、溶剤混合物中のセルロースエステル溶液を流込みかつ溶剤を湿った雰囲気中で低い温度で蒸発させることによつて製造される。溶剤には、混合物がセルロースエステルをなお溶解するような量の水が添加される。細孔の大きさは、水量によつて影響を受ける。得られる膜は、水中で洗浄され、湿った状態で伸張され、熱水又は蒸気中での熱処理に乾燥される。

西ドイツ国特許第843088号明細書には、プラスチックからなる限外透過膜及び隔膜の製造法が記載されており、これらの膜においては、多孔度は、薄膜それ自身を製造するのに適したプラスチック溶液を、それに可溶の塩又は他の物質を、このプラスチック溶液と反応することなしに混合可能な溶液で混和し、その後この混合物を乾燥し、こうして製造された膜から混和した物質をプラスチックを溶解しない溶剤により溶出することによつて達成される。

(8)

点よりも高い稀釈溶剤を添加し、さらに該溶液に金属成分が1.33Å未満のイオン半径を有しかつ周期律第I～III族の元素であり、かつ酢酸エステルに対して20～200重量%の1つの比率を有する金属塩を添加して、均質溶液を得、この均質溶液を併刷された平らな面上に塗布して薄膜を得、この薄膜からその中に含有されている溶剤を蒸発させることによつて除去し、この薄膜をミクロ的相分離によつてゲル状態に変え、その後最後にその中に含有されている金属塩を溶出して多孔性膜を形成させることによつて製造された多孔性酢酸セルロース対称膜フィルターが記載されている。

この細孔直径は、0.01～10μmであり、70～81%の多孔度が記載される。

前記の膜の場合、倍率6000倍の電子顕微鏡は、表面から考察した場合、共通の交差個所から突出するループ状に置かれた糸が不規則に重なり合いかつ並置されている糸からなるマントのような構造を示す。破壊個所は、膜の内部極

(10)

造がルーズではあるがなお均一に緻密な物質であることを示す。

西ドイツ国特許公開公報第2606244号には、紡糸の際にフィラメントを形成する、合成又は半合成の鎖状高重合体からなる膜透過用中空繊維が記載されており、この場合中空繊維を形成する円筒状壁は、少なくとも横断面が環状帯状体として現われる閉じられた範囲内で細孔比少なくとも55%を有する、活性透過帯域として微細な透過通路の三次元網状構造を有し、この場合透過液体中に含有される物質を通過させるための通路の横断面を決定する透過通路の活性点は、偶然に少なくとも活性透過帯域により分割されており、この横断面の大きさは殆んど等しい。このような膜を倍率3000~10000倍の電子顕微鏡で考察する場合には、明白な構造が珊瑚集落を想起させる。膜形成体は、多数の珊瑚状に枝分れした茎から構成されているように見える。中空繊維の外側表面では枝分れした茎が長手方向に平行に整列された細孔を有する

(1)

高い速度で実施することができ、この場合製造条件によつて、明確な排除限界を生じる細孔直径を調節できる、新規膜壁構造を有する中空糸管状シート又は平面状シート形の透過膜を製造することであつた。この場合、公知の透過膜に付随する欠点は、できるだけ十分に回避されるべきである。

本発明によればこの課題は、膜が、セルロースエステル8~25重量%、溶剤55~92重量%、及び場合によつては20重量%未満の他の添加剤からなる紡糸原液を、沈殿浴中に浸漬した紡糸ノズルによつて押出し、原液噴出流に原液噴出流境界面で少なくとも30cmの沈殿浴区間で沈殿浴の凝固作用を受けさせ、沈殿浴から導出し、水で溶剤がなくなるまで洗浄し、可塑剤溶液で含浸し、最後に乾燥する方法により製造されていることによつて解決される。

沈殿浴としては、紡糸原液の溶剤と任意の比率で混合することができるが、セルロースエステルを溶解しないか又は化学的に変えないよう

(2)

起粒面で互いに入り混じつて交錯している。

更に、西ドイツ国特許公開公報第2845797号には、多層構造を有する異方性合成膜が記載されており、この場合それぞれの層は、正確かつ精密に分子重を分離するための分子篩として作用する。

あらゆる公知の透過膜に特有なのは、製造の際に使用される堅牢な支持面及び溶剤の少なくとも部分的な蒸発により多少とも顕著な細孔直径の非対称性である。若干のものは、乾燥状態で直ちに貯蔵性でなく、細孔は、注意深く取扱つた場合でも極めて容易に破壊される。公知の膜の多くは、細孔直径分布の広いスペクトルを示し、従つて明確な排除限界を示さない。透過膜の公知の製造法は、方法による膜に対する効果を除き、一般に僅かな生産速度を有するにすぎない。空気-溶剤混合物からの溶剤の回収は費用がかかり、より高い損失及び環境汚染を生じる。

本発明の課題は、例えば血漿濾出透過をより

(3)

な液体が好適である。

可塑剤としては、乾燥後の残留水含量が膜の重量に対して3~15重量%以下に低下しないようにすることのできる、セルロースエステルに対して公知の軟化剤が好適である。このような可塑剤としては、殊に多価アルコール及びエステルが有効であることが立証されている。

血液透析の場合には、殊に管状シート及び中空糸が優れた膜のタイプであることが立証されている。血漿濾出膜の場合にも、既にこのタイプのもののすぐれていることが判明している。所望の内径横断面を有する良好に構成された空隙を構成するために、中空糸形又は管状シート形の膜は、流出する紡糸原液の内部に沈殿浴を導入することによつて製造されている。これによつて、内部に存在する原液噴出流境界面も沈殿浴の凝固作用を受ける。

内部に導入される沈殿浴のために、外部に存在する原液噴出流境界面に対して凝固作用をする沈殿浴と異なる組成を有する沈殿浴を使用す

(4)

る場合（これは、不均一な凝固速度を生じる）には、内部表面及び外部表面の多孔度に異なる効果を生じる。

沈殿浴がより大量の溶剤を含有する場合には、沈殿浴は小さい細孔通路を生じ、少ない溶剤含量を有する沈殿浴は大きい細孔通路を生じる。しかし、沈殿浴中の溶剤濃度は、20重量%を越えてはならない。両沈殿浴が同じ組成を有することによつて製造されているような膜が膜の表面構造の良好な一致を示す。

本発明による膜は新規部類の気泡構造を示す。

破断箇所、すなわち壁横断面には、すでに倍率100倍で蜂の巣を想起させる明らかに顕著な気泡構造が見られる。独立気泡の境界面は、実際に一致した形を有しない。気泡形成体はその形がほぼ直方体に近似し、該直方体はいつも並列しかつ隣接気泡に平滑に接続している。気泡壁は、多数の孔を有する。外壁及びセル壁を貫通しているこの細孔通路は、膜外が液が透過する節板を形成する（第1図参照）。

04

紡糸原液中の可塑剤としてミリスチルミリスチートを使用することによつて、膜の工業的使用目的に対して重要な構造が得られる。

また、沈殿浴も膜の性質に著しい影響を及ぼし、この場合水は混和物なしでは極めて大きい細孔通路を生じ、小さい細孔通路が望ましい場合には、水溶液が沈殿浴として有利である。本発明による膜は、選択される作業条件に応じて、直径0.01 μm ~50 μm を有する細孔通路を有することができる。

従前に公知の血漿濾出膜の場合には、ニトロセルロースがアシルセルロースよりも重要であつた。ニトロセルロースはその取扱いに問題があるので、一般にアシルセルロースが重要視された。このアシルセルロースは、本発明による膜に対してもニトロセルロースと同様に使用可能である。種々のアシルセルロース、例えばアセチルセルロース及びプロピオニルセルロース及びブチルセルロースの混合物も、本発明による膜に加工することができる。既に良好な入

07

膜の構造構成及び膜の適用性に關しては、紡糸原液の組成が特に重要である。この場合、紡糸原液の化学組成及び物理的性状が気泡及び気泡壁の配置及び大きさに複雑な方法で作用する。

1つのファクターは、紡糸原液中の溶剤である。このような溶剤としては、例えばアセトン、ジオキサン、ジオキソラン、酢酸メチル又はニトロメタン又は塩化メチレンがこれに該当する。

一般に、アセトンが有利である。膜の性質及び膜の構造が広範に制御可能であるため、紡糸原液中の溶剤として混合物を使用するのが、特に有利である。アセトン50~90重量%、1価アルコール5~25重量%及び可塑剤5~25重量%からなる混合物が有利であることが立証されている。気泡構造は、1~3個の炭素原子を有する1価アルコール（又は場合によりアルコールの混合物として）を使用することならびに可塑剤含量によつて調節することができ、この場合可塑剤としては膜を医学上の目的のために使用する場合にはグリセリンが有利である。

08

手可能性のため酢酸セルロースがすぐれている。

純粋な三酢酸セルロースからなる濾過膜は、本発明による膜の大部分の使用事例に対して適度に疎水性である。本発明の1実施態様では、血漿濾出膜は、置換度2.0~2.7を有する酢酸セルロースからなる。紡糸原液に使用される酢酸セルロースの置換度は、それから紡出された膜の置換度に相当する。好ましくは、置換度は2.3~2.5である。

膜の構造に対して特に作用を及ぼす紡糸原液の物理的性質は、粘度である。こうして、高い粘度の紡糸原液は、膜において薄い気泡壁を生じ、このことは殊に、同時に気泡構造を低い対称性で構成するときには、機械的応力に対する耐性の低下を生じない。紡糸原液の粘度は、一部はセルロースエステル含量によつて調節しうるが粘度変更性溶剤又は添加剤によつても調節することができる。例えば、1価アルコールとしてイソプロパノールを含有する溶剤は、メタノールを含有する溶剤よりも高い粘度を有する。

09

粘度は、例えばハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロトリフルオロエタンの添加によつても低下させることができる。紡糸原液の粘度は、5～200 Pas、有利に10～100 Pasである。

本発明による、酢酸セルロースからなる中空糸、管状シート又は平面状シートの形、殊に噴霧法のための膜の製造法は、セルロースエステル8～25重量%、溶剤55～92重量%及び場合によつては20重量%までの他の添加剤からなる紡糸原液を、沈殿浴中に浸漬した紡糸ノズルによつて押出し、原液噴出流に、少なくとも30 cmの沈殿浴区間で原液噴出流境界面で沈殿浴の凝固作用を受けさせ、沈殿浴から導出し、水で溶剤がなくなるまで洗浄し、可塑剤溶液で含浸し、最後に乾燥することを特徴とする。乾燥は、70℃の平均物質温度を越えないような温度条件下で行なうべきである。

本発明方法の優れた実施態様は、中空糸又は管状シートを製造するために流出する紡糸原液

(20)

沈殿浴としては、なかならず水及び水溶液がこれに該当する。膜形成重合体としては、セルロースエステルのうちなかならず酢酸セルロース、殊に置換度2.0～2.7を有するものが有利である。特に好ましいのは、2.3～2.5の置換度である。紡糸の際の故障は、紡糸原液の粘度が5～200 Pas、有利に10～100 Pasであることによつて十分に回避される。

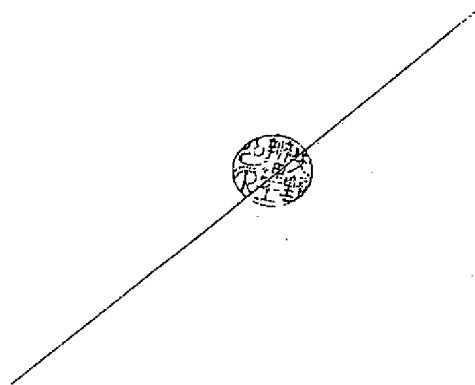
本方法は、原液噴出流を少なくとも30 cmの沈殿浴区間を通過した後紡糸ノズルの後方に配置された転向装置をめぐり、沈殿浴表面と15～60°の角度で沈殿浴から導出させる場合に、良好な生産速度で実施することができることが判明した。

この場合、紡糸ノズルは、紡糸ノズルが沈殿浴表面と鋭角を形成するように沈殿浴中に浸漬するのが有利であることが判明した。

本発明による膜は、その新規構造によつてすぐれかつ、膜が顕著な、ハネカム状に相接して並んだ、実質的に立方体形の独立気泡から構成

(21)

の内部に沈殿浴を導入し、この場合有利に前沈殿浴は、同じ組成を有する。溶剤としては、混合物を使用するのが有利である。優れた混合物は、アセトン50～90重量%、1価アルコール5～25重量%及び可塑剤5～25重量%からなり、この場合1価アルコールは有利に1、3個の炭素原子を有しかつ可塑剤としては多価アルコール、医学上の使用範囲においてはなかならずグリセリンが使用される。



(22)

されており、全ての気泡壁を細孔通路としての多数の孔が貫通していることを特徴とする。

一般に膜は、独立気泡が一致する形状及び容積を有しないように構成されている。しかし、膜の製造により、壁中心にほぼ対称点が存在する気泡壁が生じる。しかし、中央の気泡壁が横断面を流つて蛇行形に延びるという条件も調節できる。

全ての気泡壁を貫通する細孔だけでなく、気泡構造も膜の選択性に著しい影響を及ぼす。

勿論、所望される場合には、顔料を膜中に公知方法で充填することができる。

本発明を次の実施例につき詳説する。

例 1

酢酸セルロースからなる紡糸原液の製造

攪拌機が800 rpmで回転する攪拌容器中に次の物質を順次に攪拌下で供給した：

メタノール 3000 g
グリセリン 4000 g
酢酸セルロース（置換度2.48）2000 g

(22)

アセトン 11000g

室温で2時間攪拌した後、酢酸セルロースは溶解した。引抜き、この溶液を目開き20μを有するフィルターに通して濾過し、脱気し、かつ4～6時間後に紡糸可能状態となつた。紡糸原液の粘度は、15Pasであつた。

例2

中空糸の形の本発明による膜の製造

例1により製造された紡糸原液5ml/minを、配管ギヤポンプを用いて、外側の環状スリットが直径1300μ及びスリット幅150μを有する公知構造の中空糸紡糸ノズルに供給した。空所形成液を供給するための中心孔は、直径600μを有していた。空所形成液として、内部原液噴出流境界面に対する沈殿浴として凝固作用をする20℃～22℃の芽晶不含水4.5ml/minを供給した。紡糸ノズルは、20℃～22℃の芽晶不含水からなる沈殿浴中へ12mmの深さに浸漬していた。内部液と一緒に紡糸ノズルから下方に出る紡糸原液噴出流は、60cm

(23)

アルブミン(分子量69000)に

対する保持能 0.6パールで2.3%

最大孔径 1.3μm

吹込圧 1.6パール

第1図は、本実施例により製造された中空糸の形の本発明による血漿搬出膜の横断面の倍率450倍の電子顕微鏡写真である。明らかにヘネカム状の気泡構造が認められ、この場合気泡壁は暗く、気泡空所は明るく見える。第2図は、倍率6000倍での細孔通路を示す。この場合、細孔は暗く、壁は明るく見える。

例3

管状シート形の血漿搬出膜の製造

ギヤポンプを用いて、環直径70mm及びスリット幅300μを有する環状スリットノズルに例1に記載の紡糸原液325ml/minを供給した。このノズルは沈殿浴中に10mmの深さに浸漬され、垂直に配置されている。この沈殿浴は、20℃～22℃の芽晶不含水からなつていた。管状に流出する原液フィルムの内部に配管ポン

(25)

特開昭56-134209(7)

の沈殿浴区間を通過した後紡糸ポットの底に配線されたロールで転向され、これが浴表面に對し角度50°で浴から再び出る。

残りの浴剤を除去するために、フィラメントを120mの区間にわたり水浴に導通させた。この水洗浄装置に、水92%とグリセリン8%との水グリセリン混合物を含有する可塑剤浴が続く。中空糸を60℃～70℃の熱空気流中で乾燥した。装置の出口における中空糸の速度は、20m/minであつた。完成中空糸を張圧制御ドラム上で所望の糸数のロープに纏め、所望の長さの切断し、濾過ユニットに加工した。

製造された中空糸について、次の特性値が測定された：

外径	700μm
内径	500μm
引裂き強さ	78cN
縦断時の伸び	91%
気孔率	893%
液圧透過度	2870m/h・m ² ・ml/g

(24)

ズを用いて芽晶不含水を圧入した。同時に、この沈殿浴液の相当量を他の配管ポンプを用いて内部から再び取出した。この取出した水は、アセトン50g/lを含有していた。ノズルの50cm下方で、生成した管を保持装置で平たくし、転向ロールで浴表面に對し40°の角度で案内した。管状シートを20℃～22℃の芽晶不含水で洗浄される72mの洗浄区間の通過後、この管状シートを長さ720mの可塑剤浴に導通し、トンネル乾燥機中で64℃～74℃の熱風で乾燥した。可塑剤浴としては、水中のグリセリン8重量%の溶液を使用した。

乾燥機の末端部における速度は98m/minであつた。得られた管状シートにつき、次のデータが測定された：

幅(平たくした時)	53mm
壁厚	105μ
引裂き強さ(縦方向)	102cN
(横方向)	48cN
縦断時の伸び(縦方向)	4.3%

(26)

(横方向) 7.1%

液圧透過度 $1220 \text{ ml/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$

アルブミン(分子量69000)に

対する保持率 0.6 パールで4.4%

最大細孔直径 1.3μ

吹込圧 1.6 パール

得られた管状シートは、横断面で中央気泡壁の比較対称的な配置を有する。この構造は、最適の透過作用及び良好な選択性が重要な用途に好適である

例4

平面状シートの形の血漿搬出膜の製造

例1に記載の紡糸原液 450 ml/min を、ギヤポンプを用いて、沈殿浴中に 15 mm の深さに浸漬された幅 300 mm 及びスリット幅 270μ の広幅スリットノズルに供給した。この沈殿浴は、 20°C の芽晶不含水からなっていた。この広幅スリットノズルは、シートの進行方向に対して約 30° 傾斜していた。この広幅スリットノズルの下方 1.40 m の距離で、十分に完成されたシ

(27)

液圧透過度 $1510 \text{ ml/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$

アルブミン(分子量69000)に対する

保持率 0.6 パールで0.2%

最大細孔直径 1.3μ

吹込圧 1.6 パール

例5

例2、例3及び例4において、同じ細孔直径を有する膜は、中空糸、管状シート及び平面状シートとして製造することができるが、どのようにして小さい細孔直径を有する中空糸の形の膜を製造することができるかを以下に記載する。

例1の記載と同様にして、次の組成の紡糸原液を製造した：

酢酸セルロース(置換度2.40) 16.3重量%

アセトン 63.3重量%

メタノール 10.2重量%

グリセリン 10.2重量%

例2と同様に、アセトン含量 18 g/l 及びグリセリン含量 10 g/l を有する水からなる沈殿浴中に 15 mm の深さに浸漬された中空糸紡

(29)

シートを転向ロールで転向させ、 30° の角度で沈殿浴に導通した。このシートを長さ 62 m の洗浄区間に導通し、この区間内で $20^\circ\text{C} \sim 22^\circ\text{C}$ の芽晶不含水で洗浄した。水中のグリセリン8重量%の溶液が存在する長さ 6 m の可塑剤浴の通過後、付着する水を除去し、 3 m の空気区間を通過させた後乾燥機に供給した。乾燥機としての空気温度 $40^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ の熱風トンネルならびに表面温度が $62^\circ\text{C} \sim 72^\circ\text{C}$ であるドラム乾燥機を用いる場合と同様に満足な膜を得ることができた。生産速度は、巻取装置で 10.3 m/min であつた。

得られた平面状シートから次のデータが測定された：

幅	216 mm
壁厚	110 μm
引裂き強さ(縦方向)	82 cN
(横方向)	38 cN
裂断時の伸び(縦方向)	5.6%
(横方向)	11.2%

(28)

糸ノズルに紡糸原液 6.9 ml/min を供給した。この中空糸紡糸ノズルの内部に、インプロパノール50重量%及び水50重量%からなる沈殿浴 6 ml/min をポンプで圧入した。このノズルから流出する原液噴出流を 40 cm の沈殿浴区間の通過後に転向させ、さらに 30 m の区間の後に沈殿浴から導出した。生成された中空糸を水で溶剤がなくなるまで洗浄し、グリセリン 100 g/l を有するグリセリン水溶液からなる可塑剤溶液で言浸し、引続き 62°C の熱空気流中で乾燥した。装置の出口における中空糸の速度は 20 m/min であつた。

完成中空糸について次の特性値が測定された：

内径：	580 μm
外径：	700 μm
引裂き強さ：	174 ON
裂断時の伸び：	14.7%
吹込圧：	10 パール
最大細孔直径：	0.2 μm
液圧透過度：	$372 \text{ ml/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$

(30)

アルブミンに対する保持率： 83.3%

得られた中空糸の膜構造は、横断面から明らかなように、ハネカム状気泡の非対称的配置を示す。この種の膜は、特に良好な引裂き強さ及び断裂時の伸びを有する。この膜は、相当する機械的応力が予想されるような個所に使用すべきである。

例 6

本発明によれば、次に示すように著しく大きい細孔通路を有する膜を製造することもできる。

膜を中空糸として例 2 及び例 5 と同様にして製造した。紡糸原液は、次の組成を有していた：

酢酸セルロース（置換度 2.40）	8.5 重量%
アセトン	46.5 重量%
メタノール	20.0 重量%
グリセリン	25.0 重量%

沈殿浴は、20℃の純粋な水からなっていた。紡糸ノズルは、流出する原液噴出流が沈殿浴表面と約 10°の角度を形成するように沈殿浴中に傾斜させて浸漬した。原液噴出流を 3 m の沈殿

(31)

酢酸セルロース	8.5 重量%
アセトン	48.5 重量%
メタノール	10.0 重量%
グリセリン	18.0 重量%
トリクロロトリフルオロエタン	15.0 重量%

この紡糸原液 18 ml/min を例 2 に記載の中空糸紡糸ノズルに供給した。流出する原液噴出流の内部に、同時に水 6.6 ml/min を空所形成液ならびに内部に存在する原液噴出流境界面の沈殿浴としてポンプで圧入した。このノズルは、外部の原液噴出流境界面に対する同様に水からなる沈殿浴中に 20 mm の深さに浸漬した。原液噴出流を紡糸ノズルの 60 cm 下方で転向させ、沈殿浴から出た後に水で溶剤がなくなるまで洗浄した。10%のグリセリン溶液での処理後、中空糸を空気流中で 62℃で乾燥した。

次の特性値が測定された：

外径：	780 μ m
内径：	608 μ m
引裂き強さ：	90 cN

(33)

特開昭56-134209(9)

浴区間通過後に転向させ、沈殿浴から導出した。得られた中空糸を水で溶剤がなくなるまで洗浄し、5%のグリセリン溶液で処理し、70%の熱空気流中で乾燥した。装置の出口での中空糸の速度は、22 m/min であった。

次の特性値が測定された：

外径	700 μ m
内径	495 μ m
引裂き強さ	32 cN
断裂時の伸び	4.2%
液圧透過度	4200 ml/h \cdot m ² \cdot mil g
吹込圧	0.05 バール
最大細孔直径	40 μ m
アルブミンに対する保持率	0

例 7

本実施例では、酢酸セルロース含量が低い場合粘度低下性添加剤を紡糸原液に添加することによつてたんに粘度 6 Pas を有する紡糸原液を使用する。この紡糸原液は、次の組成を有していた：

(32)

断裂時の伸び：	15.6%
液圧透過度：	2450 ml/h \cdot m ² \cdot mil g
吹込圧：	0.4 バール
最大細孔直径：	5 μ m
アルブミンに対する保持率：	2.4%

第 3 図には、網目スクリーン型電子顕微鏡で検査した、上記中空糸の横断面の一部が倍率 1000 倍の写真が示されている。これは、多数の独立気泡及び気泡の若干非対称的配置を示す。気泡の大きさの相違は、第 1 図に図示された膜の場合よりも明らかに著しく顕著である。全ての外壁及び気泡壁は、第 2 図と同様に多数の細孔通路が貫通している。

例 8

極めて種々の性質を有する本発明による膜は困難なしに製造することができ、したがつて一面で気泡成分だけを保持する、あらゆる血漿に対して透過性の膜を製造することができ、他面では排除限界が分子量約 100000 である膜を製造することもでき、その結果これらの膜は、

(34)

アルブミンに対して透過性であるが、他の血漿蛋白は保持される。

例6により中空糸の形の血漿搬出膜を製造し、膜面積 0.01 m^2 を有する膜モデルに取り付けた。

例3と同様のデータを有する中空糸の形の他の血漿搬出膜を製造し、膜面積 0.01 m^2 の膜モデルに取り付けた。

患者から採取した血液を差当り膜透過圧 100 mmHg で 3 ml/min で第1の膜モデルに通過させ、この場合滲液I 0.5 ml/min が生成した。保持された画分は、全気泡成分を含有していた。引続き、この滲液を差圧 30 mmHg で第2のモデルに通過させた。

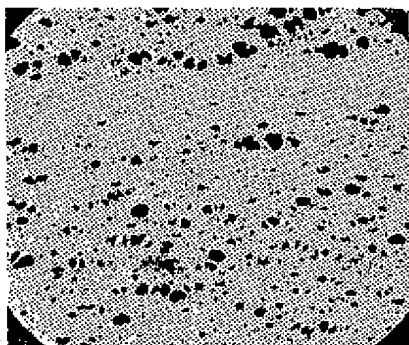
この場合生成した滲液IIは、殆んど全部のアルブミン量を含有しており、高分子蛋白成分は、主に滲液Iの残分中に残存していた。

こうして、本発明による膜は、身体に固有のアルブミンを血球画分と一緒に再注入するのを可能にする。これによつて、高価でありかつ余り認容性のない異質アルブミンの注入の必要性

(35)



第1図



第2図

がなくなる。

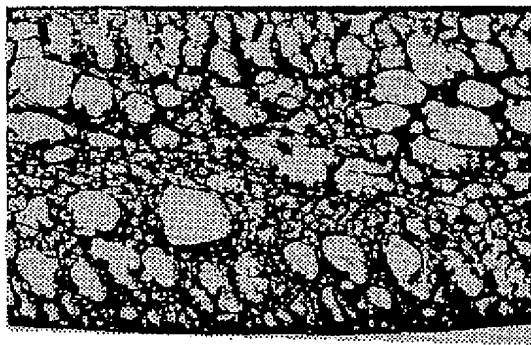
4. 図面の簡単な説明

第1図は、中空糸の形の本発明による血漿搬出膜の横断面の倍率450倍の電子顕微鏡写真であり、第2図は、同じ血漿搬出膜の倍率6000倍での細孔通路の電子顕微鏡写真であり、第3図は、倍率1000倍での上記中空糸の横断面の一部の網目スクリーン型電子顕微鏡写真である。

代理人 弁理士 矢野敏雄



(36)



第3図